

Jerzy Iskra^{x)}
Claudio Gutierrez^{xx)}
J.A. Kitchener^{xxx)}

WPLYW QUEBRACHO NA FLOTACJĘ FLUORYTU, KALCYTU, HEMATYTU I KWARCU
PRZY UŻYCIU JAKO KOLEKTORA OLEINIANU SODU

Streszczenie. W pracy tej przedstawiono badania nad mechanizmem działania "quebracho" na układy flotacyjne kalcyt- fluoryt i hematyt-kwarc.

Pomiary obejmowały doświadczenia flotacyjne we flotowniku Hallimonda oraz wyznaczenie adsorpcji oleinianu oraz "sulfonowanego quebracho" odpowiednio na drodze pomiarów izotopowych i spektrofotometrycznych.

Zaobserwowano współzawodnictwo adsorpcji oleinianu i "quebracho" na powierzchni wszystkich czterech badanych minerałów, tzn. adsorpcja jednego obniżała adsorpcję drugiego z nich. Zarówno oleinian jak i "quebracho" są czułe na stężenie jonów Ca^{+2} w roztworze, co sugeruje powstawanie mostkowego wiązania przez jon wapniowy.

Depresja flotacji nie jest jednak jedynie prostym wynikiem obniżenia ilości zaadsorbowanego kolektora (oleinianu), ale adsorbujące się "quebracho" powoduje również hydrofilizację powierzchni.

Selektywna depresja kalcytu wydaje się nie zależeć od większego powinowactwa "quebracho" do tego minerału, ponieważ adsorpcja "quebracho" na kalcyście i fluorycie jest w przybliżeniu taka sama. Przypisać to można mocniejszej adsorpcji oleinianu na fluorycie.

W rewersyjnej flotacji mieszaniny kwarcu i hematytu adsorpcja kolektora i depresora jest złożoną funkcją pH i koncentracji jonów Ca^{+2} , jak i stężenia obu odczynników.

1. Wstęp

"Quebracho" jest ekstraktem taninowym, otrzymywanym z szeregu gatunków drzew rosnących w Południowej Ameryce. Jest ono znanym depresorem stosowanym przy flotacyjnym rozdziale fluorytu od kalcytu (1, 2, 3, 4, 5, i 6) oraz przy flotacji rewersyjnej hematytu (7, 8, 9, 10), gdzie flotowany jest kwarc a hematyt pozostaje w odpadzie.

Celem niniejszych badań było rozstrzygnięcie, czy depresja następuje w wyniku obniżenia adsorpcji kolektora na powierzchni minerału, czy na skutek

^{x)} Instytut Przeróbki Kopalin Politechniki Śląskiej.

^{xx)} Instituto de Química Física "Rocasolano" Serrano, Madrid-6 Hiszpania.

^{xxx)} Department of Mining and Mineral Technology Imperial College, Londyn.

adsorpcji depresora bez obniżenia adsorpcji kolektora (podobnie jak w przypadku depresji galeny przez chromian potasu). Aby odpowiedzieć na to pytanie przeprowadzono równoległe badania flotacyjne i adsorpcyjne.

Metody eksperymentalne

Doświadczenia flotacyjne przeprowadzano w jednojęcherzykowym flotowniku Hallimonda. Do flotacji wydzielono klasę ziarnową $-0,150 +0,037$ mm. Oczyszczone powietrze doprowadzano ze stałym przepływem, czas flotacji wynosił 5 minut.

Doświadczenia adsorpcyjne przeprowadzano w probówkach szklanych o pojemności 56 ml, zamykanych szklanym korkiem. Do pomiarów stosowano klasę ziarnową $-0,037$ mm. Przygotowany roztwór o odpowiednim stężeniu odczynników i pH przenoszono pipetą do próbówki, w której znajdował się minerał. Następnie próbówki umieszczano w wytrząsarce na okres 15 minut, a po tym okresie odwirowywano przez 5 minut przy 3000 obr/min. Po odpipetowaniu sklarowanego roztworu mierzono pH i pobierano próbki do oznaczania cieńnianu i quebracho. Wielkość adsorpcji obliczano z różnicy stężenia początkowego i końcowego. Czas adsorpcji (15 min) przyjęto jako porównywalny z czasem flotacji, dlatego nie należy przyjmować, że została osiągnięta pełna równowaga adsorpcyjna.

M a t e r i a ł y

Próbki minerałów o wysokiej czystości były dostarczane przez firmę R.F.D. Parkinson and Co. Fluoryt pochodził z Masson Hill, Matlock i Derbyshire, kalcyt z Minsterley i Shropshire, a hematyt z Equemont i Cumberland. Minerały kruszono na sucho w młynku żelaznym i rozsiewano na mokrą na dwie frakcje $-0,150 +0,037$ mm i $-0,037$ mm. Powierzchnie właściwe frakcji $-0,037$ mm stosowanych do oznaczeń adsorpcyjnych wyznaczono metodą BET przy użyciu kryptonu, przy czym uzyskano następujące wielkości: kalcyt - $0,85 \text{ m}^2/\text{g}$, fluoryt - $0,44 \text{ m}^2/\text{g}$, hematyt - $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$, kwarc - $0,23 \text{ m}^2/\text{g}$.

O d c z y n n i k i

Czysty kwas olejowy ($\sim 95\%$) pochodził z firmy "Fluka". W miarę potrzeby był porcjonowany i zmydlany nadmiarem NaOH w temperaturze 60°C . Stosowane roztwory nie przechowywano dłużej jak trzy dni. Quebracho dostarczył Instytut Techniki Ekstrakcji Quebracho (Instituto Tecnico del Extracto de Quebracho), otrzymano je w trzech formach: quebracho zwykłe ("Q"), quebracho siarczynowane ("S"), quebracho aninowane ("A"). W referacie tym podano wyniki badań przeprowadzonych z quebracho "S" wybranym do doświadczeń ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie. Pozostałe odczynniki posiadały czystość analityczną.

Metody analityczne

Oznaczanie oleinianu przeprowadzano radiochemicznie przy użyciu licznika scyntylacyjnego z ciekłym scyntylatorem. Znaczonego kwasu oleinowego otrzymano z Radiochemical Centre, Amersham. Dla "zliczenia" z 1 ml roztworu wodnego używano 8 ml ciekłego scyntylatora typu KL-354 firmy Koch-Light. Quebracho było oznaczane spektrofotometrycznie wykorzystując charakterystyczny pik absorpcyjny przy długości fali 280 nm. Metoda ta mogła być stosowana do pH około 9. Przy wyższych wartościach pH maksimum absorpcji przesunęło się w kierunku większych długości fali. W tym przypadku quebracho zmieniło również zabarwienie na różowe i w związku z tym wzrosła absorpcja w obszarze długości odpowiadającej kolorowi niebieskiemu i w pobliżu widma u.v. Jeżeli początkowo pH roztworu quebracho wynosiło 9-12 a następnie obniżono pH poniżej pH 9, kolor różowy przechodził powtórnie na żółty a maksimum absorpcji ustalało się ponownie przy długości fali 280 nm. Do oznaczania stężenia quebracho wykorzystywano różnicę pomiędzy wartością absorpcji przy długości fal 280 nm i 370 nm.

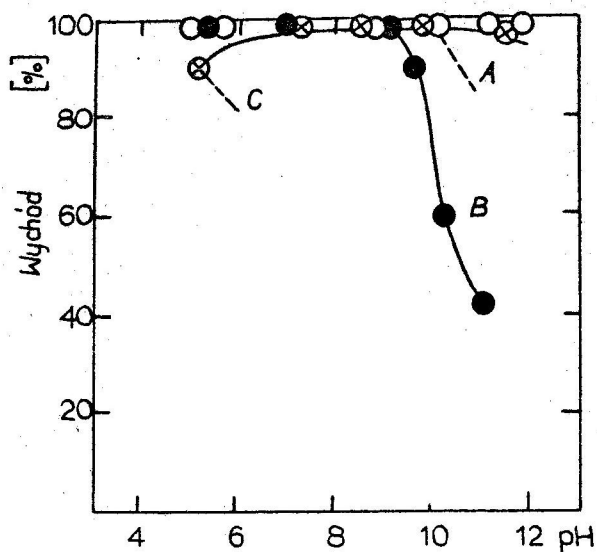
Fluoryt i kalcyt

Wyniki pomiarowe

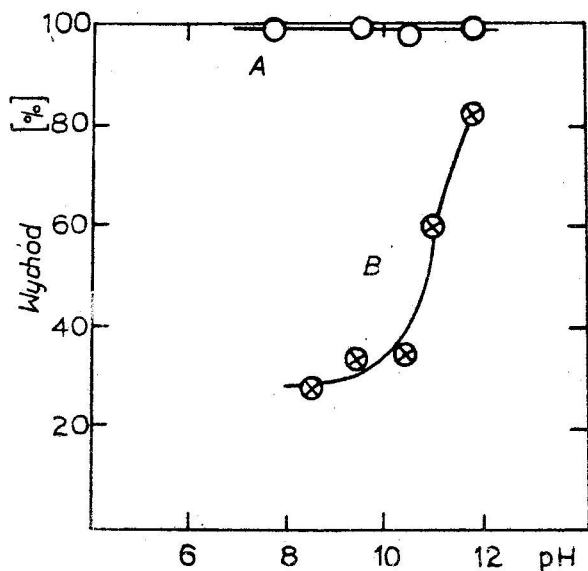
Flotacja. Wyniki doświadczeń flotacyjnych dla fluorytu i kalcytu podano na rys. 1 i 2. Jako zbieracz stosowano oleinian sodu o stężeniu $2 \times 10^{-5} \text{ M}$. Do depresji użyto quebracho "S" o stężeniu 40 mg/l. Wyniki flotacji fluorytu bez dodatku i z dodatkiem quebracho "S" w zakresie pH 5,0 - 12,0 podano na rys. 1. W tym obszarze pH nie obserwujemy działania depresującego quebracho na fluoryt. Na rysunku tym przedstawiono również wyniki flotacji fluorytu przy stężeniu oleinianu 10^{-6} M (krzywa B). Jednak w obecności jonów Ca^{+2} o stężeniu 10^{-4} M quebracho depresuje flotację fluorytu w zakresie pH 8-11. Z rys. 2 można zaobserwować, że quebracho "S" depresuje kalcyt w obszarze pH 8,0-10,0. Powyżej pH 10 następuje zmniejszenie depresji i przy pH 12 quebracho nie ma praktycznie wpływu na flotację.

Adsorpcja: Wyniki badań adsorpcyjnych przedstawiono na rys. 3 i 4. Adsorpcja oleinianu z roztworu o stężeniu $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ na fluorycie obniża się gwałtownie dla pH powyżej 9, co koreluje z wynikami flotacji przy stężeniu oleinianu 10^{-6} M (rys. 1). Przy pH 9 quebracho obniża adsorpcję oleinianu o około 30%. Maksimum adsorpcji oleinianu występuje przy pH ok. 7. W obecności CaCl_2 o stężeniu 10^{-4} M adsorpcja oleinianu pozostaje zasadniczo niezmienną.

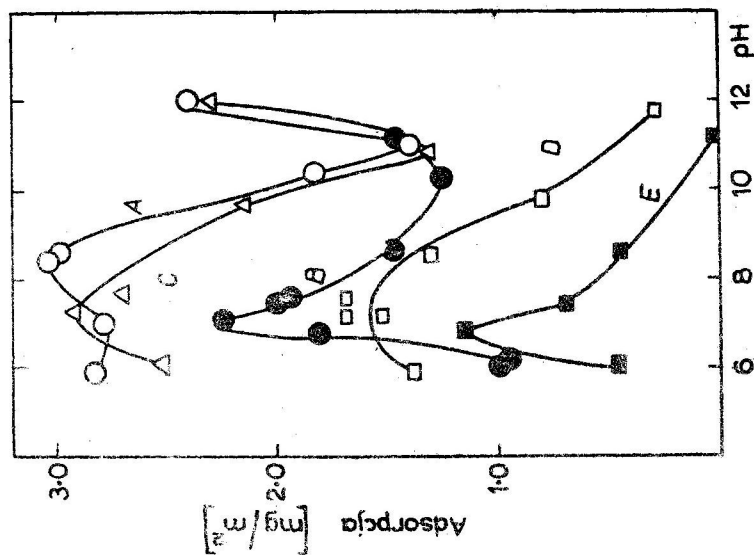
Adsorpcja quebracho na fluorycie posiada maksimum przy pH ok. 7 (rys. 3 i 5). Oleinian obniża adsorpcję quebracho o około 30%, przy czym maksimum nie zmienia swojej pozycji.



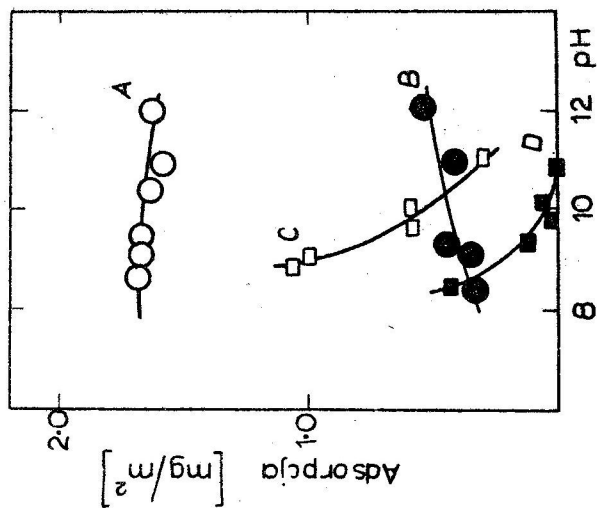
Rys. 1. Wpływ pH i quebracho "S" na flotację fluorytu
 A - oleinian sodu $2 \times 10^{-5}M$, B - oleinian sodu $10^{-6}M$, C - oleinian sodu $2 \times 10^{-5}M$ + quebracho "S" 40 mg/l



Rys. 2. Wpływ pH i quebracho "S" na flotację kalcytu
 A - oleinian sodu $2 \times 10^{-5}M$, B - oleinian sodu $2 \times 10^{-5}M$ + quebracho "S" 40 mg/l



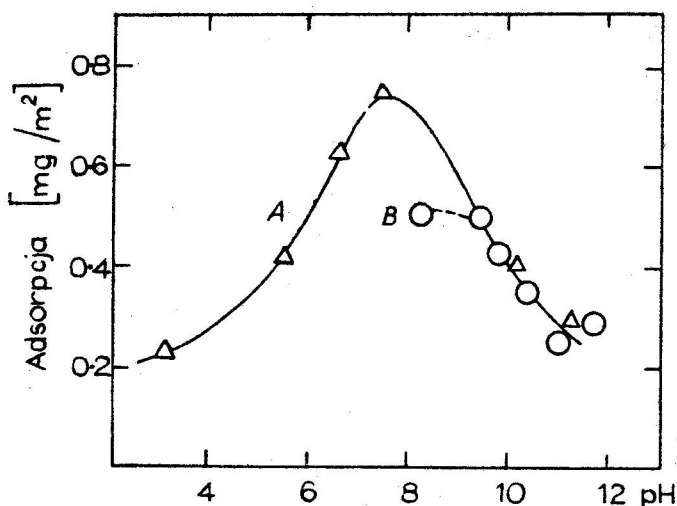
Rys. 3, Adsorpcja oleinianu sodu i quebracho na fluorycie (0,5 g + 50 ml roztworu, stężenie początkowe oleinianu sodu 5 z 10⁻⁵M, quebracho "S" 40 mg/l)
A - roztwór oleinianu sodu, B - roztwór oleinianu sodu + quebracho, C - roztwór oleinianu + CaCl₂ 10⁻⁴M, D - roztwór quebracho, E - roztwór quebracho + oleinian sodu



Rys. 4, Adsorpcja oleinianu i quebracho na kalcy-cie (0,5 g + 50 ml roztworu, stężenie początkowe oleinian 5 z 10⁻⁵M, quebracho "S" 40 mg/l)
A - roztwór oleinianu sodu, B - roztwór oleinianu sodu + quebracho, C - roztwór quebracho, D - roztwór quebracho + oleinian sodu

Na rys. 4 przedstawiono wyniki adsorpcji dla kalcytu. Adsorpcja oleianu na kalcycie ma wartość stałą w zakresie pH 8,6-12. Dodatek quebracho obniża adsorpcję oleinianu do około 25%. Adsorpcja quebracho na kalcycie obniża się stopniowo ze wzrostem pH od 8,5 do pH 11. W tym przypadku obserwujemy podobne zjawisko, jakie miało miejsce przy fluorycie; w obecności oleinianu następuje również obniżenie adsorpcji quebracho.

Na rys. 5 podano wyniki adsorpcji quebracho na fluorycie i kalcycie stosując ilości minerałów odpowiadające ich powierzchniom właściwym. Użycie tych samych wielkości powierzchni pozwala na bezpośrednie porównanie powinowactwa quebracho do obu minerałów. Wyniki przedstawione na rys. 5 wskazują, że adsorpcja quebracho na kalcycie i fluorycie jest w interesującym nas z punktu widzenia flotacji pH w przybliżeniu taka sama.



Rys. 5. Adsorpcja quebracho na fluorycie i kalcycie (ilość minerału odpowiadająca 1 m² powierzchni właściwej +25 ml quebracho "S" o stężeniu 40 mg/l

A - fluoryt, B - kalcyt

Dyskusja

Przedstawione wyniki doświadczeń flotacyjnych fluorytu i kalcytu wskazują, że quebracho bardzo selektywnie depresuje kalcyt. Podobne wyniki uzyskał Schulze i inni (12), stosując jako depresor "taninę". Zgodnie jednak z tymi autorami, selektywna depresja kalcytu ma miejsce w wyniku większej adsorpcji tanin na kalcycie niż na fluorycie. Ponieważ jednak nie mierzyli oni powierzchni właściwej badanych minerałów, wniosek ten nie jest w pełni dowiedzony. W niniejszej pracy stosując do doświadczeń ilości obu minerałów, odpowiadające powierzchniom właściwym 1 m², uzyskano zbliżone wartości adsorpcji na jednostkę powierzchni w obszarze selektywnej

flotacji. Z tego można by wnioskować, że powinowactwo quebracho do obu minerałów jest takie same.

Przy adsorpcji oleinianu i quebracho na fluorycie i kalcycie obserwujemy pewnego rodzaju współzawodnictwo, gdzie jeden z odczynników powoduje obniżenie adsorpcji drugiego. Jednakże obniżenie adsorpcji oleinianu na kalcycie w obecności quebracho jest większe niż to ma miejsce w przypadku fluorytu. Wynika to prawdopodobnie z silniejszej adsorpcji oleinianu na tym mineralu.

Obniżenie adsorpcji oleinianu na kalcycie spowodowane przez quebracho nie jest jedynym powodem depresji, gdyż efekt depresyjny obserwuje się tylko do pH 10,5, podczas gdy obniżenie adsorpcji oleinianu jest w przybliżeniu stałe w obszarze pH 8-12.

Ponieważ jednak równocześnie obserwuje się ze wzrostem pH obniżenie adsorpcji quebracho (dla pH powyżej 10, adsorpcja jest praktycznie niemierzalna), można by wnioskować, że depresja kalcytu powodowana jest nie tylko w wyniku obniżenia adsorpcji oleinianu, ale również na skutek adsorpcji quebracho, dającego na powierzchni grupy hydrofilne.

Zastosowanie CaCl_2 o stężeniu 10^{-4}M nie miało praktycznego wpływu na adsorpcję oleinianu na fluorycie. Dlatego też wydaje się, że zaobserwowany przez Bahr'a i innych (13) wzrost wychodu i szybkości flotacji fluorytu oleinianem w obecności $0,1\text{ M CaCl}_2$ nastąpił raczej w wyniku zmiany kinetyki tego systemu.

W przypadku, gdy dodano równocześnie CaCl_2 o stężeniu 10^{-4}M oraz quebracho "S" o stężeniu 40 mg/l , flotacja fluorytu była depresowana w obszarze pH 8-11. Następuje tu więc aktywacja adsorpcji quebracho przez jony Ca^{+2} . Zgodnie z Schulzem (12) zachodzi tu chemisorpcja tanin na powierzchni kalcytu poprzez jony znajdujące się w siatce krystalicznej, albo poprzez jony Ca^{+2} pochodzące z roztworu.

Dlatego też przy selektywnej flotacji fluorytu z rud zawierających fluoryt i kalcyt i przy stosowaniu quebracho do depresji tego ostatniego, należy wziąć pod uwagę wpływ jonów Ca^{+2} , które będą miały znaczny wpływ na selektywność rozdzielania.

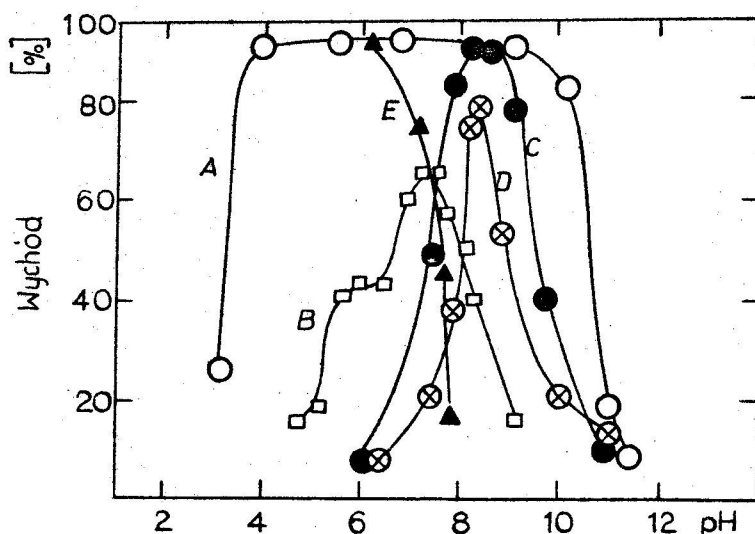
H e m a t y t i k w a r c

Wyniki pomiarów

Flotacja hematytu. Na rys. 6 przedstawiono wyniki doświadczeń flotacyjnych dla hematytu przy użyciu jako zbieracza oleinianu sodu o stężeniu od 10^{-5} do 10^{-4}M oraz jako depresora quebracho "S" o stężeniu od 10 mg/l do 160 mg/l . Dla stężenia oleinianu 10^{-4}M otrzymano maksimum flotacji w zakresie pH 4,0-10,0. Ten sam obszar flotacji zaobserwował Iwasaki (14).

Z rys. 6 widoczny jest wpływ CaCl_2 (10^{-4}M) na flotację hematytu (krzywa E), dla pH poniżej 8 obserwuje się depresję hematytu. Przy flotacji w

roztworze oleinianu o stężeniu $10^{-5}M$ obserwuje się występowanie wąskiego maksimum przy pH ok. 7,5. Wyniki te są zgodne z otrzymanymi przez Keck'a (15) dla doświadczeń przeprowadzonych w maszynkach flotacyjnych.



Rys. 6. Wpływ quebracho "S" na flotację hematytu

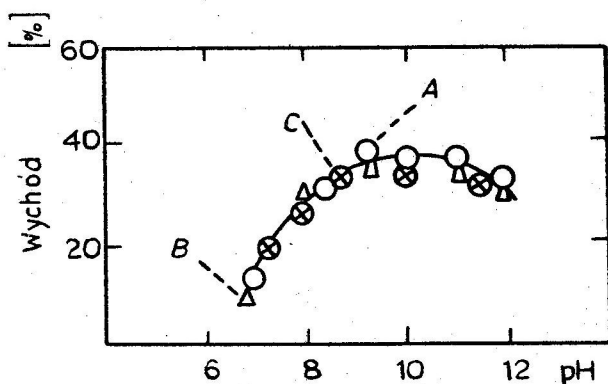
A - bez dodatku quebracho; stężenie oleinianu sodu $10^{-4}M$, B - bez dodatku quebracho; stężenie oleinianu sodu $10^{-5}M$, C - oleinian sodu $10^{-4}M$ + quebracho "S" 10 mg/l, D - oleinian sodu $10^{-4}M$ + quebracho "S" 160 mg/l, E - oleinian sodu $10^{-4}M$ + $CaCl_2$ $10^{-4}M$

W obecności 10 mg/l quebracho "S" hematyt jest depresowany w zakresie pH 4-7, depresja ta zanika przy pH 8-9, po czym występuje ponownie przy pH 9,5-12. Podwyższenie stężenia quebracho "S" do 160 mg/l zawęży jedynie nieznacznie obszar flotacji hematytu, jaki obserwowano przy użyciu 10 mg/l quebracho "S", pozostawiając bardzo wąskie maksimum przy pH ok. 8,3.

Flotacja kwarcu. Na rys. 7 przedstawiono wyniki flotacji kwarcu w tym również z dodatkiem $CaCl_2$. Z rys. 7 widać, że pod nieobecność w roztworze jonów Ca^{+2} kwarc bardzo słabo flotuje w roztworze oleinianu o stężeniu $10^{-4}M$. Nie obserwuje się również depresującego działania quebracho "S" nawet przy stężeniu 80 mg/l.

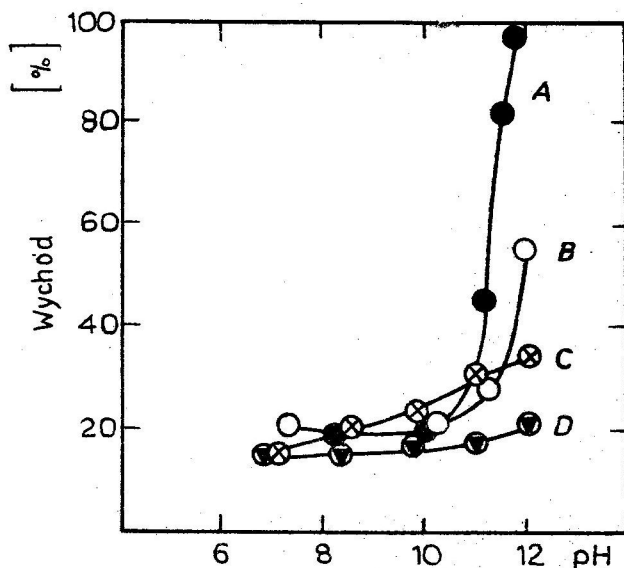
Aktywujące działanie jonów Ca^{+2} na kwarc jest wyraźnie widoczne z rys.8, przy pH 12 dla stężenia oleinianu $10^{-4}M$ i koncentracji $Ca^{+2} 10^{-3}M$ uzyskuje się 100% wychodu. W obecności jonów Ca^{+2} quebracho depresuje flotację kwarcu, przy czym ze wzrostem stężenia Ca^{+2} efekt ten się powiększa. Innymi słowy dla określonego stężenia quebracho obserwuje się pewne optimum

stężenia jonów Ca^{+2} , od którego każdy nadmiar powoduje obniżenie wychodu flotacji a nie jego wzrostu, jak by to wynikało z aktywującego działania jonów Ca^{+2} .



Rys. 7. Wpływ quebracho "S" na flotację kwarcu oleinianem sodu o stężeniu 10^{-4}M

A - bez dodatku quebracho, B - quebracho "S" 40 mg/l, C - quebracho "S" 80 mg/l



Rys. 8. Wpływ quebracho "S" (40 mg/l) na flotację kwarcu w obecności jonów Ca^{+2} . Stężenie oleinianu sodu 10^{-4}M

A - bez dodatku quebracho; stężenie CaCl_2 10^{-3}M , B - bez dodatku quebracho; stężenie CaCl_2 10^{-4}M , C - z dodatkiem quebracho; stężenie CaCl_2 10^{-4}M , D - z dodatkiem quebracho; stężenie CaCl_2 10^{-3}M

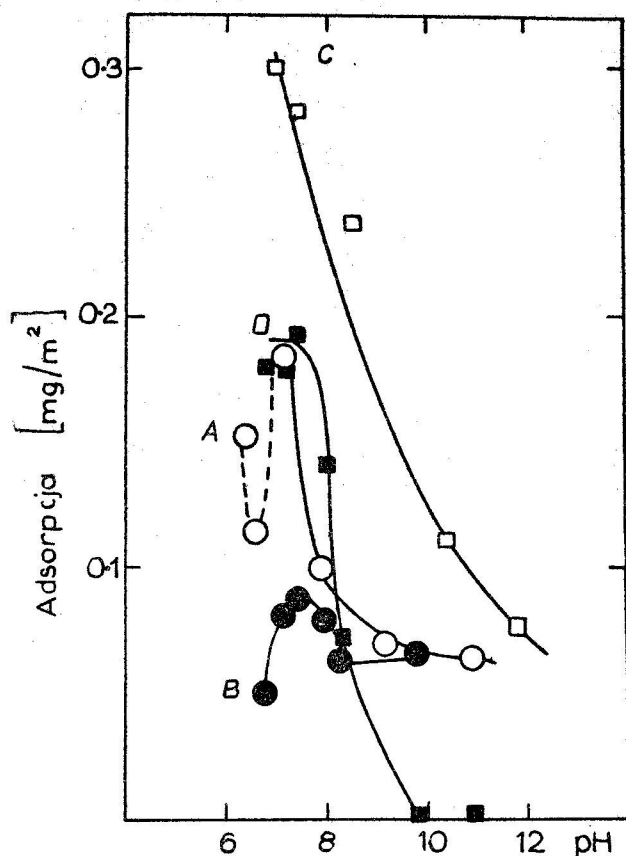
Adsorpcja na hematycie. Wyniki pomiarów adsorpcyjnych dla hematytu podano na rys. 9 i 10, przy czym na rys. 10 przedstawiono wyniki uzyskane w obecności CaCl_2 . Z rys. 9 widać występowanie, przy pH 6,6-7,5 ostrego maksimum w adsorpcji oleinianu. Ponowny wzrost adsorpcji poniżej pH 6 następuje prawdopodobnie na skutek wytrącenia się nierozpuszczalnego kwasu olejowego.

Quebracho prawie dwukrotnie zmniejsza adsorpcję oleinianu (rys. 9 krzywa 13). Obniżenie adsorpcji dla pH powyżej 8 jest znacznie mniejsze.

Adsorpcja quebracho na hematycie mierzona z roztworu zawierającego tylko quebracho (rys. 9, krzywa C) obniża się stopniowo ze zmianą pH od 7 do 12. Przy pH ok. 7 oleinian obniża adsorpcję quebracho o około 30%. Wyniki pomiarów adsorpcji oleinianu na hematycie w obecności $\text{CaCl}_2 (10^{-4}\text{M})$ z dodatkiem i bez dodatku quebracho przedstawiono na rys. 10. W obecności Ca^{+2} obserwuje się zanik maksimum adsorpcji oleinianu przy pH 7,5; natomiast przy pH 6,0-6,6 i 8,5-12 wielkość ta pozostaje niezmienną. W przypadku wprowadzenia do roztworu równocześnie $\text{CaCl}_2 (10^{-4}\text{M})$ oraz quebracho "S" (10 mg/l) adsorpcja oleinianu obniża się o połowę wartości jaką posiadała w przypadku, kiedy w roztworze prócz oleinianu było jedynie quebracho. Tak więc lepszy efekt depresyjny uzyskuje się w przypadku, gdy w roztworze znajduje się zarówno quebracho jak i CaCl_2 . Wzrost stężenia quebracho do 40 mg/l posiada jedynie niewielki wpływ na adsorpcję oleinianu.

Adsorpcja na kwarcu. Wyniki adsorpcji oleinianu na kwarcu w obecności CaCl_2 przedstawiono na rys. 11. Stężenie początkowe oleinianu wynosiło $5 \times 10^{-5}\text{M}$ a quebracho "S" 10 mg/l. W tych warunkach i przy stężeniu $\text{CaCl}_2 10^{-4}\text{M}$ quebracho "S" powoduje jedynie nieznaczne obniżenie adsorpcji oleinianu przy pH 10-11. Przy wzroście stężenia CaCl_2 do 10^{-3}M adsorpcja oleinianu (pod nieobecność quebracho) wzrasta więcej niż dwukrotnie od wartości uzyskanej przy stężeniu CaCl_2 równym 10^{-4}M . Z drugiej jednak strony adsorpcja oleinianu w obecności quebracho była nawet niższa niż przy stężeniu CaCl_2 wynoszącym 10^{-4}M . Tak więc dodatek Ca^{+2} aktywuje zarówno adsorpcję oleinianu jak i działanie depresujące quebracho "S". Z rys. 12 widać wpływ stężenia CaCl_2 na adsorpcję quebracho. Wpływ ten zaznacza się zwłaszcza przy pH 9 do 12, gdzie jedynie przy stężeniu $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$ obserwujemy znaczną adsorpcję quebracho.

Z rys. 9 i 10 widoczne jest wyraźne maksimum adsorpcji oleinianu na hematycie przy pH 7,0-7,5. Jest to zgodne z maksimum flotacyjnym w tym samym zakresie pH otrzymanym przy flotacji hematytu oleinianem o stężeniu 10^{-5}M (rys. 6). Po wprowadzeniu do układu hematyt-oleinian quebracho w ilości 40 mg/l, maksimum adsorpcji oleinianu pozostaje przy pH 7,5 lecz obniża się jednak o 3/4 wartości początkowej (rys. 10). W tym przypadku maksimum na krzywej flotacyjnej zmienia swoją pozycję do pH 8,3 (rys. 6). Jak więc widać, w obecności quebracho optimum flotacji nie pokrywa się z maksimum adsorpcyjnym oleinianu. Zjawisko to można wytłumaczyć tym, że w zakresie pH 7,5-8,5 zachodzi tylko nieznaczne obniżenie adsorpcji oleinia-



Rys. 9. Adsorpcja oleinianu sodu i quebracho na hematycie (0,5 g + 50 ml roztworu; stężenie początkowe oleinianu sodu $5 \times 10^{-3}M$, quebracho 40 mg/l)

A - roztwór oleinianu sodu, B - roztwór oleinianu sodu + quebracho, C - roztwór quebracho, D - roztwór quebracho + oleinian sodu

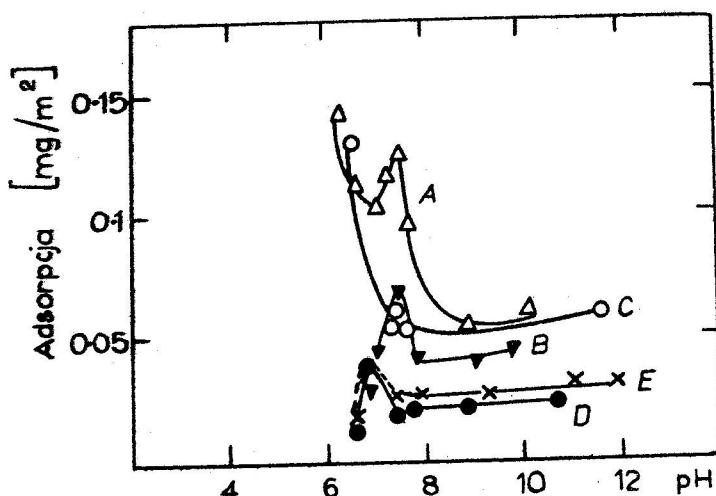
nu przy jednoczesnym gwałtownym obniżeniu adsorpcji quebracho co spowodowało zmniejszenie się oddziaływania silnie hydrofilnych drobin quebracho.

Na rys. 6 przedstawiono wpływ $CaCl_2$ $10^{-4}M$ na flotację hematytu w roztworze oleinianu sodu. Obserwuje się tu silnie depresujący wpływ $CaCl_2$ dla wartości pH powyżej 7,7. Zgadza się to z gwałtownym obniżeniem się adsorpcji oleinianu dla pH powyżej 7.

Z rys. 8 i 11 wydaje się oczywiste, że adsorpcja oleinianu i flotacja kwarcu przebiegają dobrze w obecności $CaCl_2$ ($10^{-3}M$). Równocześnie z rys. 6 i 8 wydaje się możliwe wyflotowanie krzemionki z pozostawieniem hematytu w odpadach. Jednakże z praktyki wiadomo, że selektywność ta w warunkach przemysłowych nie jest tak dobra i konieczne jest dodatkowe de-

presowanie hematytu. Quebracho jest jednym z odczynników, który może spełnić tę rolę.

Z rys. 10 widać, że dodatek quebracho w ilości 10 mg/l w obecności $CaCl_2$ ($10^{-4}M$) obniża adsorpcję oleinianu na hematycie, przy czym wartość adsorpcji jest niższa niż wywołana z osobna przez $CaCl_2$ i quebracho. Wzrost stężenia quebracho do 40 mg/l ma już tylko nieznaczny wpływ na obniżenie adsorpcji oleinianu. Z analizy rys. 8 i 11 widać, że również w przypadku kwarcu dodatek jonów Ca^{+2} w obecności quebracho ma wpływ na jego flotację

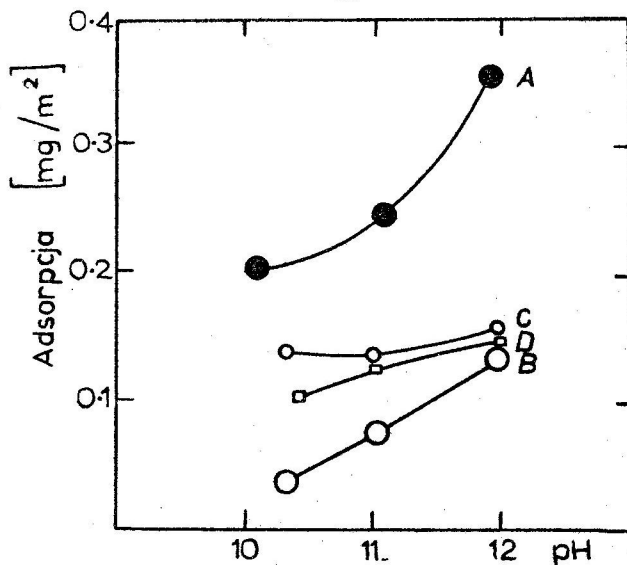


Rys. 10. Adsorpcja oleinianu na hematycie; wpływ jonów Ca^{+2} i quebracho (1 g hematytu (5 m^2) + 50 ml roztworu; stężenie początkowe oleinianu sodu $5 \times 10^{-5} \text{ M}$)

A - roztwór oleinianu sodu, B - roztwór oleinianu sodu + quebracho, C - roztwór oleinianu sodu + $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, D - roztwór oleinianu sodu + $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ + quebracho 40 mg/l, E - roztwór oleinianu sodu + $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ + quebracho 10 mg/l

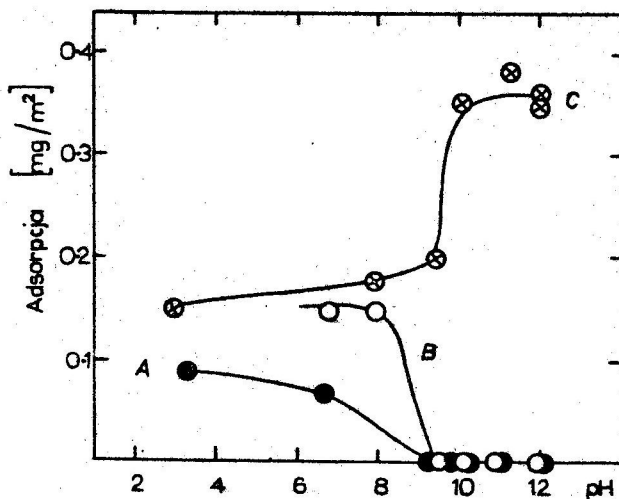
Wpływ ten zależy zarówno od stężenia Ca^{+2} jak i quebracho. W zakresie pH 8-12 pod nieobecność jonów Ca^{+2} nie obserwujemy adsorpcji quebracho na kwarcu. W tych warunkach kwarc bardzo słabo flotuje w roztworze oleinianu przy czym quebracho nie wykazuje własności depresujących (rys. 7). Przy stężeniu CaCl_2 (10^{-4} M) adsorpcja quebracho wzrasta jedynie nieznacznie. Dopiero przy stężeniu CaCl_2 wynoszącym 10^{-3} M obserwuje się gwałtowny wzrost adsorpcji quebracho, równocześnie następuje obniżenie adsorpcji oleinianu i w konsekwencji pogarsza się znacznie flotacja kwarcu.

Przedstawione wyniki sugerują mechanizm adsorpcji quebracho na kwarcu poprzez "mostek wapniowy" (12).



Rys. 11. Adsorpcja oleinianu sodu na kwarcu; wpływ jonów Ca^{+2} i quebracho (4,36 g (1 m^2) + 50 ml roztworu stężenie początkowe oleinianu sodu $5 \times 10^{-5} \text{ M}$)

A - roztwór oleinianu sodu + $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, B - roztwór oleinianu sodu + quebracho 10 mg/l, C - roztwór oleinianu sodu + $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, D - roztwór oleinianu sodu + $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ + quebracho 10 mg/l



Rys. 12. Adsorpcja quebracho na kwarcu; wpływ stężenia CaCl_2 oraz pH (2,18 g ($0,5 \text{ m}^2$) + 50 ml roztworu; stężenie początkowe quebracho 10 mg/l A - bez dodatku CaCl_2 , B - z dodatkiem $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, C - z dodatkiem $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

Reasumując przedstawione dane można stwierdzić, że mechanizm depresującego działania quebracho w omawianych systemach polega na jego konkurencyjnej adsorpcji, która powoduje z jednej strony obniżenie adsorpcji zbieracza, a z drugiej strony działa hydrofilizująco na powierzchnię mineralną.

LITERATURA

1. Anon, Rossiclare Lead and Fluorspar Co., Illinois and the Alcoa Mining Co., Pittsburgh, O.E.E.C. Raport 54, (publikowany przez Organisation for European Economic Cooperation, Paryż, styczeń, 1953).
2. Anderson C.E., Eng. Mining Journal, 154, 3, 72 (1953).
3. Clarence T., U.S. patent 3, 207, 304 (1965).
4. Clemmer J.B., and Anderson C.O., U.S. patent 2, 168, 762 (1939).
5. Kirchberg H., Bilsing U., and Schulze H.J., Freib. Forsch. H. A437, 37 (1968).
6. Radev N., and Chadiev P., Freib. Forsch. H. A255,247 (1962).
7. Clemmer J.B., Clemmons B.H., Ramprak J., Williams M.F., and Stacy R.H., U.S. Bureau of Mines (Washington) R.I. 3799 (1945).
8. Clemmons B.H., U.S. Bureau of Mines (Washington) R.I. 41881 (1953).
9. Perry R.E., Lamont W.E., Feld I.L., and Clemmons B.H., U.S. Bureau of Mines (Washington), R.I. 6123 (1962).
10. Herkenhoff E.C., U.S. patent 2, 466, 987 (1949).
11. Bogdanov O.S., Haiman V.Y., Pdnek A.K. and Janis N.A., Trans. Int. Min. Dressing Congress, Stockholm, 1959, p479.
12. Schulze H.J., Hanna H.S., and Bilsing U., Freib. Forsch. H., A476, (1970), p. 33.
13. Bahr A., Clement M., and Luther H., Zeitschrift fur Erzbergbau und Metallhüttenwesen, XX1, 1-8 (1968).
14. Iwasaki I., Cooke S.R.B. and Choi H.S., Trans. A.I.M.E. 217, (1960) p237.
15. Keck W.E., Eggleston G.C., and Lowry W.W., quoted by Sutherland K.E. and Wark I.W., "Principles of Flotation" (Melbourne) 1959 p303.